

## 明 細 書

## レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、レゾルシンホルマリン樹脂の分子量を調節することによって、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に関する。

## &lt;背景技術&gt;

従来、レゾルシンホルマリン樹脂は硬化速度が速いので、接着剤、合板、集成材、表面被覆剤等に使用され、特にゴムや繊維に対する接着力が優れているので、タイヤ用接着剤、ゴムホース用接着剤として使用されている（例えば、特公昭48-12185号公報、特開平4-148920号公報、特開平6-100850号公報、特開2000-178849号公報参照）。

レゾルシンホルマリン樹脂を接着剤として使用する場合、レゾルシンホルマリン樹脂が十分な流動性を有していること、および溶媒が共存している場合には均一に溶解していることが要求される。流動性に着目した場合、重縮合物の構成成分の中からレゾルシン5核体以上の構成比を低減させることによって、十分な流動性が得られることが経験的に知られている。レゾルシン5核体以上になると、3次元構造のものの比率が急に高くなるために、流動性が失われると考えられている。また、流動性を付与するために有機溶媒で希釈することも考えられるが、有機溶媒の使用は作業環境の悪化、接着力低下の可能性を有しているので好ましくない。有機溶媒を使用しないで、アニオン界面活性剤によって水中に分散させて接着剤とする方法もあるが（例えば、特開昭57-167342号公報参照）、水分散系の長期安定性という点で不安を残している。

上述のように、重縮合物の構成成分の中からレゾルシン5核体以上の構成比を低減させることによって、溶媒が水の場合十分な流動性が得られることが知られ

ているが、レゾルシン 5 核体以上の構成比を低減させるように反応条件をゆるやかに設定した場合、生成物の分子量分布が単に低分子側にずれるだけの結果となり、通常は逆に未反応レゾルシン (レゾルシン 1 核体) 濃度が高くなってしまう。レゾルシン濃度が高くなると、接着剤使用時にレゾルシンが昇華して、作業環境を悪化させ、さらに接着力をも低下させる可能性があるので好ましくない。レゾルシン 1 モルに対して 0.6 モルのホルムアルデヒドを反応させた場合、反応終了後 33 重量%程度の未反応レゾルシンが含有され、0.8 モルのホルムアルデヒドを反応させた場合は、約 20 重量%の未反応レゾルシンが含有されていることから、未反応レゾルシンの量は 15 重量%に抑えるべきということで、未反応レゾルシン含有量を減少させるために減圧度 0.05 mmHg、130℃でレゾルシンを昇華除去したことが報告されている (例えば、特公昭 54-932 号公報参照)。また、メチルイソブチルケトンを経媒とし、水を抽剤として連続抽出器を使用し、未反応レゾルシン含有量を 5.5%に減じたことが報告されている (例えば、特公昭 49-14550 号公報参照)。しかし、これらの方法は反応終了後に真空蒸留を必要としたり、連続抽出器を使用して長時間の操作を要する等、工業的に不利である。

逆に未反応レゾルシン濃度を低下させるために反応条件を激しくすると、5 核体以上のレゾルシン多核体が大量に生成してしまい好ましくない。ここで反応が水系で行われることから、反応終了後に高濃度の塩を添加して高分子量成分の溶解度を低下させ、析出後除去する方法が考えられる。しかしこの方法は、塩析工程をさらに付加させる必要があつて不利であり、またレゾルシンホルマリン樹脂中に残存する無機塩による接着力低下、無機塩に起因する被着体の腐食が懸念され、実施されていない。この塩析工程を付加させないで、1 段反応であっても 7 核体以上の構成比を増加させない工夫が開示されている (例えば、特開 2003-277308 号公報参照)。レゾルシン多核体の溶解度を低下させるために、反応系に大量の塩を共存させる方法であるが、この方法では水相から析出したレゾルシン多核体がガム状になってしまうので、レゾルシン、レゾルシン 2 核体、レゾルシン 3 核体までもがガム状物質に採り込まれる結果、反応速度の低下を招

いて反応時間が長くなってしまう。工業的製造においては、長時間反応におけるガム状物質の生成は、攪拌停止、送液系のつまり等を起こすので採用することはむずかしい。

#### <発明の開示>

本発明の目的は、塩を含有せず、水溶液にした場合に適度な流動性を有し、1段階の反応でレゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方を低減することのできる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法を提供することにある。

レゾルシンホルマリン樹脂は水溶性を有し、また一部の有機溶媒にも可溶で、溶解能力が水か有機溶媒かの一方に偏ることが無いので、液液分配等、有機溶媒を利用する着想には結びつきにくいところである。しかし本発明者らは、上記課題を解決するために、有機溶媒の溶解特性（溶解パラメーター）に着目し、レゾルシンとホルマリンとの反応について種々の角度から鋭意検討した結果、特定範囲の有機溶媒を使用する液液不均一反応を採用することにより、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方を同時に低減させることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、水溶媒中にレゾルシン（A）を水100質量部に対して20～150質量部添加し、無機塩（B）を水100質量部に対して20～80質量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解する溶解パラメーター7.0～12.5の有機溶媒（C）をレゾルシン（A）100質量部に対して10～200質量部添加し、有機溶媒（C）の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない2相系とし、触媒量の有機酸または無機酸（D）を添加し、反応系を0～60℃に維持しながら、1～40%ホルマリン（E）を、レゾルシン（A）に対して、ホルムアルデヒド／レゾルシン＝0.3～0.8mol比として、攪拌下に1～300分間かけて滴下し、滴下終了後さらに10～60分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒（C）を反応生成物量

と等量～5倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後2層に分離させて水層を除去することによって、レゾルシンホルマリン樹脂を得ることを特徴とする、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、下記の製造方法にも関するものである。

前記した1～40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8m o 1比として、攪拌下に20分～300分かけて断続的に滴下して添加を行うものである、前記の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

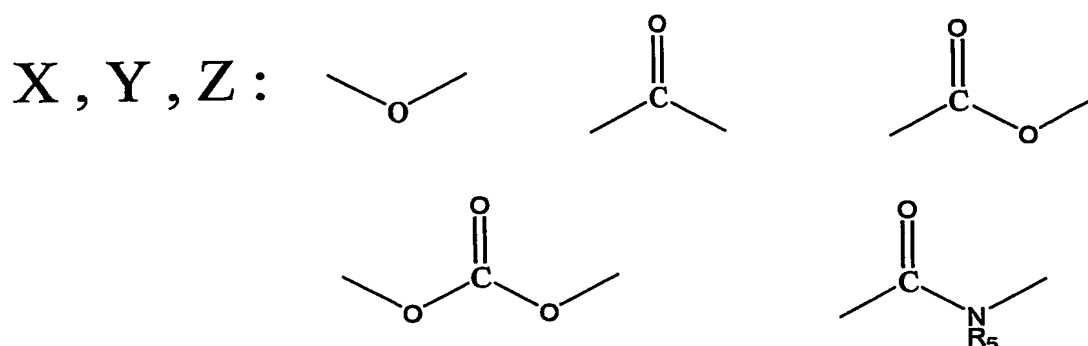
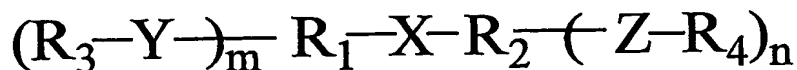
前記したレゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる、レゾルシン5核体以上に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して30%～55%であり、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して3%～9%である前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記した有機溶媒(C)が、溶解パラメーター9.0～11.0の有機溶媒である前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記した有機溶媒(C)が、下記一般式[1]で表される有機溶媒(C)である、前記いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反

応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリ  
ン樹脂の製造方法；

一般式〔1〕



[式中、mは0または1を表し、nは0または1を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基を表す。m=n=0のとき、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が結合して環を形成しても良く。m=1、n=0のとき、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>が結合して環を形成しても良く。m=n=1のとき、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が結合して環を形成してもよい。]

前記した有機溶媒（C）が2種以上の混合物として使用されることを特徴とする、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリ  
ン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリ  
ン樹脂の製造方法；

前記した無機塩（B）がアルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される1種または2種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、

臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアン酸イオンの中から選択される 1 種または 2 種以上の陰イオンからなる塩である、前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記した無機塩（B）が塩化カルシウムである、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記した 有機溶媒（C）の添加量が、レゾルシン（A）100 質量部に対して、30～100 質量部である、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記した有機酸または無機酸（D）が、塩酸である、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記したホルマリン（E）中のホルムアルデヒドモル数が、レゾルシン（A）のモル数に対して、ホルムアルデヒド／レゾルシン＝0.5～0.8 mol 比である、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記したホルマリン（E）の滴下時間が、20～120 分である、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記したレゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒（C）溶液中のレゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で1～10倍量の水を添加し、有機溶媒（C）を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30～80%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法；

前記した静置後2層に分離させて水層を除去した有機溶媒層に有機溶媒（C）を反応生成物重量の2～10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することを特徴とする、前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

そして、本発明は、下記のレゾルシンホルマリン樹脂に関するものである。

水溶媒中にレゾルシン（A）を水100質量部に対して20～150質量部添加し、無機塩（B）を水100質量部に対して20～80質量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解する溶解パラメーター7.0～12.5の有機溶媒（C）をレゾルシン（A）100質量部に対して10～200質量部添加し、有機溶媒（C）の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない2相系とし、触媒量の有機酸または無機酸（D）を添加し、反応系を0～60℃に維持しながら、1～40%ホルマリン（E）を、レゾルシン（A）に対して、ホルムアルデヒド／レゾルシン＝0.3～0.8mol比として、攪拌下に1～300分間かけて滴下し、滴下終了後さらに10～60分間攪拌して液液不均一反応を進行させるレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法であって、反応系を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒（C）を反応生成物量と等量～5倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置

後2層に分離させて水層を除去することによって、レゾルシンホルマリン樹脂を得ることを特徴とする、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；

前記した1～40%ホルマリン（E）を、レゾルシン（A）に対して、ホルムアルデヒド／レゾルシン＝0.3～0.8m o 1比として、攪拌下に20分～300分かけて断続的に滴下して添加を行うものである、前記の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；

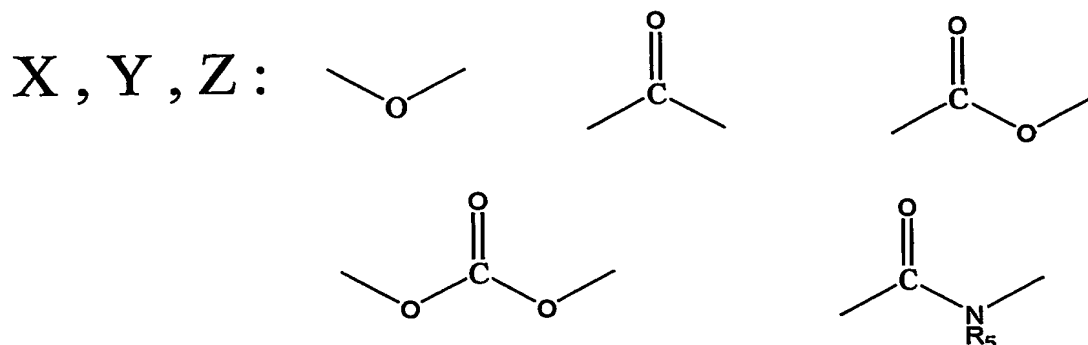
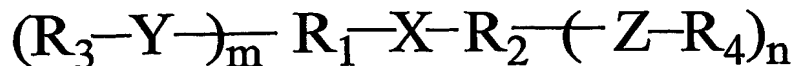
前記したレゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる、レゾルシン5核体以上に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して30%～55%であり、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して3%～9%である前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；

前記した有機溶媒（C）が、溶解パラメーター9.0～11.0の有機溶媒である前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；

前記した有機溶媒（C）が、下記一般式〔1〕で表される有機溶媒（C）である、前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；



一般式 [1]



[式中、 $m$ は0または1を表し、 $n$ は0または1を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、2-プロピル基、 $n$ -ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基を表す。 $m=n=0$ のとき、 $R_1$ と $R_2$ が結合して環を形成しても良く。 $m=1$ 、 $n=0$ のとき、 $R_2$ と $R_3$ が結合して環を形成しても良く。 $m=n=1$ のとき、 $R_3$ と $R_4$ が結合して環を形成してもよい。]

前記した有機溶媒 (C) が2種以上の混合物として使用されることを特徴とする、前記に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；

前記したレゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒 (C) 溶液中のレゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で1～10倍量の水を添加し、有機溶媒 (C) を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30～80%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホル

マリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂；

前記した静置後2層に分離させて水層を除去した有機溶媒層に有機溶媒（C）を反応生成物重量の2～10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することを特徴とする、前記に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法は、液液不均一反応を採用したことを特徴としているが、液液不均一反応を採用したことによる利点は次の通りである。（1）反応は水相中の方が速く、しかもレゾルシン存在比は水相にかたよるので、未反応レゾルシン量を低減することができる。（2）反応の進行に伴ってレゾルシン多核体（特に3次元構造が存在する4核体以上）の水相における溶解度が急激に低下し、有機相に移行して、しかも有機相の方の反応が遅いので、5核体以上のレゾルシン多核体の生成が抑制される。（3）反応が水相と有機相の両相で進行するので、反応時間を短縮することができる。（4）レゾルシンとホルマリンとの1段階の反応で完結し、反応後にレゾルシン多核体を除去するための工程を必要としない。（5）以上の理由から、未反応レゾルシンおよびレゾルシン多核体双方の生成量を減少させることができ、反応時間を短縮することができるので、コスト的に非常に有利である。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、実施例1で得られたゲルパーミエーションクロマトグラムである。

図2は、実施例2で得られたゲルパーミエーションクロマトグラムである。

図3は、実施例3で得られたゲルパーミエーションクロマトグラムである。

図4は、実施例4で得られたゲルパーミエーションクロマトグラムである。

図 5 は、実施例 5 で得られたゲルパーミエーションクロマトグラムである。

図 6 は、実施例 6 で得られたゲルパーミエーションクロマトグラムである。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に使用される無機塩 (B) の陽イオンとしては、アルカリ金属のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの陽イオンが挙げられる。無機塩 (B) の陰イオンとしては、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアン酸イオンが挙げられる。好ましくは、塩化カルシウムである。

上記した無機塩 (B) は単独でまたは 2 種以上を混合して使用することもできる。これらの無機塩は水 100 重量部に対して 20～80 重量部、好ましくは水 100 重量部に対して 30～50 重量部使用される。いずれにせよこれらの無機塩は、水に対する溶解度の範囲内で使用される。

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に使用される溶解パラメータは、「Solubility Parameters For Film Formes」(Official Digest, October, 1955) に具体的に解説されている。

物理定数を用いて算出する計算式は次の通りである。

$$\delta = \{(\Delta H - RH) / V\}^{1/2}$$

$\delta$  : 溶解パラメーター

$\Delta H$  : 蒸発潜熱

R : 気体定数

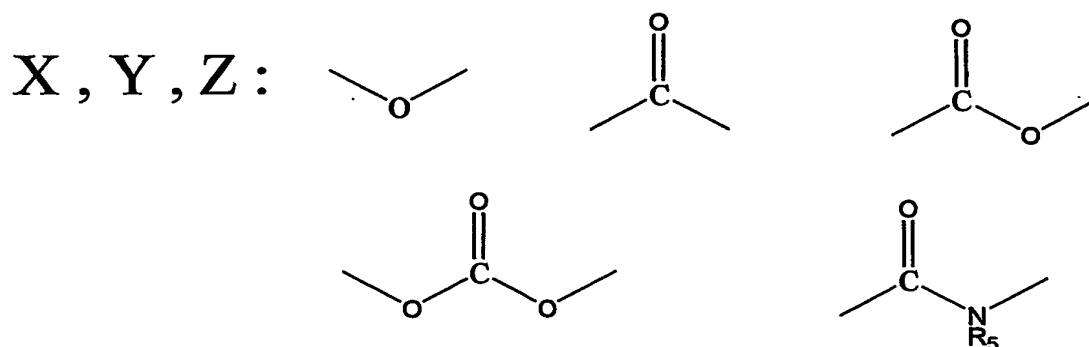
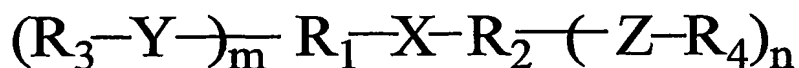
V : モル体積

溶解パラメーター 7.0 未満の有機溶媒はレゾルシン多核体の溶解度が小さいので、レゾルシン多核体が固体となって析出し本発明の製造方法では使用できない。また、12.5 を超える有機溶媒は水と良く混合するので本製造方法の特徴の 1 つである液液不均一反応ができないので使用できない。

溶解パラメーター 9.0～11.0 の有機溶媒は、レゾルシン多核体を溶解し、水と液液不均一系を形成するので本発明の製造方法で使用する有機溶媒として好ましい。

溶解パラメーター 7.0～12.5 で表される有機溶媒 (C) の中でも好ましいものは、構造式で表すと一般式 [1] のとおりである。

一般式 [1]



[式中、 $m$  は 0 または 1 を表し、 $n$  は 0 または 1 を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、2-プロピル基、 $n$ -ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基を表す。 $m=n=0$  のとき、 $R_1$  と  $R_2$  が結合して環を形成しても良く。 $m=1$ 、 $n=0$  のとき、 $R_2$  と  $R_3$  が結合して環を形成しても良く。 $m=n=1$  のとき、 $R_3$  と  $R_4$  が結合して環を形成してもよい。]

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に使用される溶解パラメーター 7.0～12.5 の有機溶媒 (C) の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、酢酸  $n$ -ブチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカ

ーボネート等が挙げられ、好ましくは、溶解パラメーター 9.0～11.0 の有機溶媒 (C) であるメチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。更に好ましくは、メチルエチルケトンである。また、これらの有機溶媒を 2 種以上混合して使用することもできる。その使用量としては、レゾルシン 100 質量部に対して 10～200 質量部が適している。

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂の製造方法に触媒として使用される有機酸または無機酸 (D) としては、塩酸、硫酸、リン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等が挙げられる。好ましくは、塩酸である。

また本発明において、無機塩を完全に除去した後のレゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒溶液に、レゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で 1～10 倍量の水を添加して蒸留し、有機溶媒を除去して、最終的に反応生成物濃度 30～80%、好ましくは反応生成物濃度 40～60% の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得る工程は、本発明のレゾルシンホルマリン樹脂が次工程において使用され易い形態にしたものである。また、レゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で 1～10 倍量の水を添加しているが、共沸蒸留によって最終的に有機溶媒残量を 1 質量% 以下にするのに十分な水の量という意味であり、1～10 倍量から外れることは差し支え無い。次工程には特公昭 48-12185 号公報に記載されている次のような方法が採用されている。該接着剤原液は繊維材料あるいはフィルム等进行处理する前に水で希釈して使用するのが好ましい。希釈水に塩基性物質を適量添加して用いる場合は、接着剤を溶解し易くするというためである。

本発明に使用する反応槽は、酸触媒反応を行うので、耐酸性のものであれば通常の装置を使用することができる。本発明で採用する反応温度は、使用する有機溶媒の沸点以下であることが望ましい。また、塩を水中に高濃度に溶解させる必要があるので、溶解度を確保するために室温よりもある程度高い温度にする必要がある。反応温度として 0～60℃、好ましくは 30～50℃ が採用される。

本発明で使用する有機溶媒は、蒸留で分離された後に再蒸留して、回収再使

用することができる。また本発明で使用される塩は、分離後回収して再使用することができる。

本発明で使用されるホルマリン（E）中のホルムアルデヒド濃度は、1～40質量%、好ましくは30～40質量%である。またホルマリンの使用量は、ホルマリン中のホルムアルデヒドモル数が、レゾルシンに対して、ホルマリン／レゾルシン＝0.3～0.8mol比、好ましくはホルマリン／レゾルシン＝0.5～0.8mol比となるような量である。

### <実施例>

以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。

実施例1 耐酸性の500リットル反応槽に水133kg、塩化カルシウム85kg、レゾルシン111kgを入れ、50℃で溶解させた後、メチルエチルケトン45kg、35%塩酸0.45kgを反応槽に入れた。反応系を50℃に維持しながら、37%ホルマリン53kgを30分間かけて滴下し、滴下終了後さらに30分間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系の温度を維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン200kgで希釈し、水100kgを添加して、更に同一温度を維持しながら反応系を30分間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取り、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液に水200kgを添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が約50%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液263kgを得た。この固形分が約50%のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減されたレゾルシンホルマリン樹脂である。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシ

ン5核体以上の分布を測定した。得られたクロマトグラムを図1に示した。算出されたピーク面積比を表1に示した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件を次に示した。

測定機種：東ソー製HLC-8020

カラム：(G-2500) + (G-2500) + (G-4000)

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

流量：1ml/min

## 実施例2

5Lガラス製コルベンに水1336g、塩化カルシウム850g、レゾルシン1107.0g、メチルエチルケトン450gを入れ、60℃で溶解させた後、35%塩酸4.5gを反応槽に入れた。反応系を50℃に冷却し、50℃を維持しながら、37%ホルマリン490gを45分掛けて滴下し、滴下終了後50℃で更に1時間攪拌して液液不均一反応を進行させた。その後、37%ホルマリン40gを45分掛けて滴下し、滴下終了後50℃で更に1時間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系を同一温度に維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン1500gで希釈し、水750gを添加して、更に同一温度を維持しながら反応系を1時間間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取り、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液に、水2000gを添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が約50%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液2524gを得た。この固形分が約50%のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減されたレゾルシンホルマリン樹脂である。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲル

パーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン5核体以上の分布を測定した。得られたクロマトグラムを図2に示した。算出されたピーク面積比を表1に示した。

表1には、2回目に37%ホルマリンを滴下する前の反応液の分析結果も示した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件は実施例1と同じである。

### 実施例3

5Lガラス製コルベンに水2660g、塩化カルシウム1710g、レゾルシン738g、メチルエチルケトン300gを入れ、60℃で溶解させた後、35%塩酸9gを反応槽に入れた。反応系を50℃に冷却し、50℃を維持しながら、37%ホルマリン326gを45分掛けて滴下し、滴下終了後50℃で更に1時間攪拌して液液不均一反応を進行させた。その後、37%ホルマリン27gを45分掛けて滴下し、滴下終了後50℃で更に1時間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系を同一温度に維持しながら静置して2層に分離させ、下層の水相を抜き取った。有機相をメチルエチルケトン1000gで希釈し、水500gを添加して、更に同一温度を維持しながら反応系を1時間攪拌し、静置後2層に分離させて水相を抜き取り、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。再びメチルエチルケトン1000gで希釈し、水とメチルエチルケトンの共沸温度で蒸留を行い脱水した。次に室温に冷却、ろ過して、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。得られたレゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を、再度反応槽に入れ、水を添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、目的とする固形分が約50%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液1683gを得た。この固形分が約50%のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液は無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減されたレゾルシンホルマリン樹脂である。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン5核体以上の分布を測定した。得られたクロマトグラムを図3に示した。算出



されたピーク面積比を表 1 に示した。

表 1 には、2 回目に 37%ホルマリンを滴下する前の反応液の分析結果も示した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件は実施例 1 と同じである。

#### 実施例 4

5 L ガラス製コルベンに水 2660 g、塩化カルシウム 1710 g、レゾルシン 738 g、メチルエチルケトン 300 g を入れ、60℃で溶解させた後、35%塩酸 9 g を反応槽に入れた。反応系を 50℃に冷却し、50℃を維持しながら、37%ホルマリン 353 g を 45 分掛けて滴下し、滴下終了後 50℃で更に 1 時間攪拌して液液不均一反応を進行させた。反応系を同一温度に維持しながら静置して 2 層に分離させ、下層の水相を抜き取り、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。有機相をメチルエチルケトン 1000 g で希釈し、水 500 g を添加して、更に 50℃を維持しながら反応系を 1 時間攪拌し、静置後 2 層に分離させて水相を抜き取った。再びメチルエチルケトン 1000 g で希釈し、水とメチルエチルケトンの共沸温度で蒸留を行い脱水した。次に室温に冷却、ろ過して、レゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂のメチルエチルケトン溶液に水を添加して共沸温度で蒸留を行い、メチルエチルケトンを除去し、水分量を減量させて、固形分が約 50%のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液 1691 g を得た。

得られたレゾルシンホルマリン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析を行い、未反応レゾルシン～レゾルシン 5 核体以上の分布を測定した。得られたクロマトグラムを図 4 に示した。算出されたピーク面積比を表 1 に示した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件は実施例 1 と同じである。

#### 実施例 5

実施例 1 では、有機溶媒としてメチルエチルケトンを使用した。実施例 5 ではメチルイソブチルケトンを使用した。また、実施例 1 では、37%ホルマリン 53 kg を 30 分間かけて滴下したが、実施例 5 では 37%ホルマリン 57 kg を 30 分間かけて滴下した。その他の反応条件、分析条件は実施例 1 と同じであ

る。固形分が約 50 % のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液 243 kg を得た。分析結果を図 5 および表 1 に示した。

#### 実施例 6

有機溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、37 % ホルマリン滴下量は 57 kg である。その他の反応条件、分析条件は実施例 1 と同じである。固形分が約 50 % のレゾルシンホルマリン樹脂水溶液 227 kg を得た。分析結果を図 6 および表 1 に示した。

実施例 7 ~ 11 実施例 7 ~ 11 で使用した溶媒を表 1 に示した。37 % ホルマリン滴下量は 57 kg である。その他の反応条件、分析条件は実施例 1 と同じである。分析結果を表 1 に示した。

#### 比較例 1

2 リットル三ツロフラスコに水 265 g、塩化カルシウム 170 g、レゾルシン 63 g を入れ、50 °C で溶解させた後、35 % 塩酸 0.8 g を反応槽に入れた。反応系を 50 °C に維持しながら、37 % ホルマリン 26 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌して固液不均一反応を進行させた。生成したレゾルシン多核体はガム状となって、攪拌棒にからみつき、後処理が非常にやっかいであった。水相を廃棄した後 39 % 塩化カルシウム水溶液 400 g でガム状物質を洗浄した。洗浄液を除去した後、ガム状物質を減圧乾燥し、メチルエチルケトン 240 g で溶解し、不溶分をろ別した後に再度減圧下乾燥させた。実施例の反応に比較すると、はるかに長時間の反応を要した。以上のことから、この反応を工業的規模に拡大することはむずかしいと判断された。

#### 比較例 2

1 リットル三ツロフラスコに水 150 g、レゾルシン 63 g を入れ、50 °C で溶解させた後、35 % 塩酸 0.8 g を反応槽に入れた。反応系を 50 °C に維持しながら、37 % ホルマリン 26 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌して反応を進行させた。水相を廃棄した後、水 400 g で洗浄した。洗浄液を除去した後、減圧乾燥し、メチルエチルケトン 240 g で溶解し、不溶分をろ別した後に再度減圧下乾燥させた。この反応生成物に水を加えて、溶解させる

ことを試みたが、水溶液にすることができなかった。これは、5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂の含有量が高いためと考えられる。

表1 レゾルシンホルマリン樹脂のクロマトグラムのピーク面積 (%)

	溶媒	ピーク面積百分率 (%)				
		レゾルシン	レゾルシン 2核体	レゾルシン 3核体	レゾルシン 4核体	レゾルシン 5核体以上
実施例1	MEK	8.1	19.9	18.7	14.5	38.9
実施例2 (2回目のホル マリン添加前)	MEK	9.3	16.4	16.4	15.0	42.9
実施例2	MEK	5.3	13.2	14.3	14.1	53.2
実施例3 (2回目のホル マリン添加前)	MEK	8.1	19.9	18.7	14.5	38.9
実施例3	MEK	5.2	19.3	18.9	14.7	42.1
実施例4	MEK	7.0	19.0	16.5	13.2	44.5
実施例5	MIBK	8.3	15.7	16.6	15.0	45.1
実施例6	THF	8.3	15.8	16.4	15.2	44.3
実施例7	ジイソプロピ ルエーテル	7.2	16.0	16.6	15.4	44.4
実施例8	ジブチルエ ーテル	7.3	15.3	16.7	14.8	45.3
実施例9	酢酸n-ブ チル	8.2	14.9	15.3	14.6	47.0
実施例10	ジメチルカー ボネート	7.0	13.4	13.3	12.0	54.3
実施例11	ジエチルカ ーボネート	8.0	12.5	13.2	11.8	54.5

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年10月7日出願の日本特許出願（特願2003-348496）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明の製造方法は液液不均一反応を採用しているので、レゾルシン単量体含有量およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の双方を低減することができる。反応時間を短縮することができ、しかも1段階の反応で完結することができ、全工程が同一反応器内で行われるので、工業的生産が可能であり、コスト的にも有利である。また、本発明の製造方法によれば、無機塩を含有せず、水溶液にした場合に適度な流動性を有する、レゾルシンホルマリン樹脂を提供することができる。

本発明のレゾルシンホルマリン樹脂は、無機塩を含有せず、適度な流動性を有しており、ゴムや繊維への接着力が優れているので、タイヤ用接着剤、ゴムホース用接着剤として有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 水溶媒中にレゾルシン (A) を水 100 質量部に対して 20～150 質量部添加し、無機塩 (B) を水 100 質量部に対して 20～80 質量部添加し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解する溶解パラメーター 7.0～12.5 の有機溶媒 (C) をレゾルシン (A) 100 質量部に対して 10～200 質量部添加し、有機溶媒 (C) の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない 2 相系とし、触媒量の有機酸または無機酸 (D) を添加し、反応系を 0～60℃ に維持しながら、1～40%ホルマリン (E) を、レゾルシン (A) に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8 mol 比として、攪拌下に 1～300 分間かけて滴下し、滴下終了後さらに 10～60 分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系を反応時の温度に維持しながら静置して 2 層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒 (C) を反応生成物量と等量～5 倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後 2 層に分離させて水層を除去することによって、レゾルシンホルマリン樹脂を得ることを特徴とする、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

2. 前記した 1～40%ホルマリン (E) を、レゾルシン (A) に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8 mol 比として、攪拌下に 20 分～300 分かけて断続的に滴下して添加を行うものである、請求項 1 記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

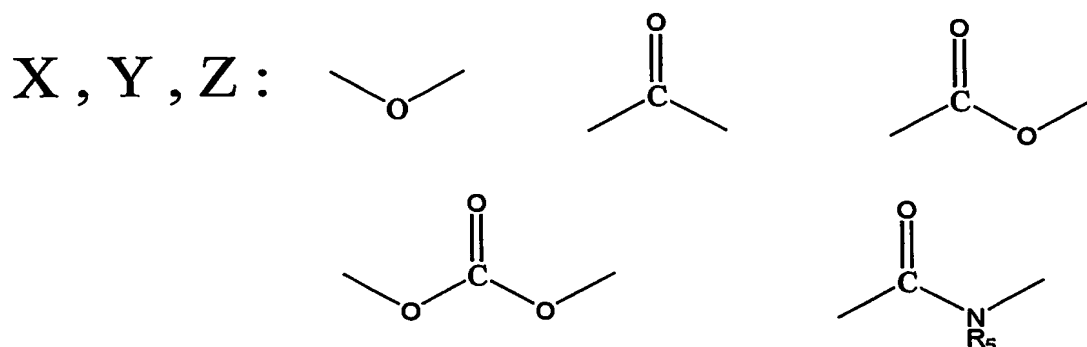
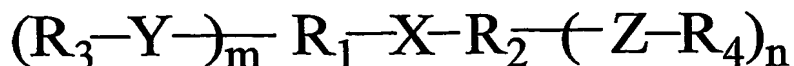
3. 前記したレゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマト

グラフィー分析で得られる、レゾルシン 5 核体以上に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して 30%～55%であり、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して 3%～9%である請求項 1～請求項 2 いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

4. 前記した有機溶媒 (C) が、溶解パラメーター 9.0～11.0 の有機溶媒である請求項 1～請求項 3 いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

5. 前記した有機溶媒 (C) が、下記一般式 [1] で表される有機溶媒 (C) である、請求項 1～請求項 4 いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン 5 核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1 段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

一般式 [1]



[式中、 $m$ は0または1を表し、 $n$ は0または1を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、2-プロピル基、 $n$ -ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基を表す。 $m=n=0$ のとき、 $R_1$ と $R_2$ が結合して環を形成しても良く。 $m=1$ 、 $n=0$ のとき、 $R_2$ と $R_3$ が結合して環を形成しても良く。 $m=n=1$ のとき、 $R_3$ と $R_4$ が結合して環を形成してもよい。

6. 前記した有機溶媒 (C) が2種以上の混合物として使用されることを特徴とする、請求項1～請求項5いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

7. 前記した無機塩 (B) がアルカリ金属およびアルカリ土類金属の中から選択される1種または2種以上の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンまたはチオシアン酸イオンの中から選択され

る1種または2種以上の陰イオンからなる塩である、請求項1～請求項6いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

8. 前記した無機塩(B)が塩化カルシウムである、請求項1～請求項7いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

9. 前記した有機溶媒(C)の添加量が、レゾルシン(A)100質量部に対して、30～100質量部である、請求項1～請求項8いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

10. 前記した有機酸または無機酸(D)が、塩酸である、請求項1～請求項9いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

11. 前記したホルマリン(E)中のホルムアルデヒドモル数が、レゾルシン(A)のモル数に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.5～0.8 mol比である、請求項1～請求項10いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂



含有量の低減された、１段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

１２． 前記したホルマリン（Ｅ）の滴下時間が、２０～１２０分である、請求項１～請求項１１いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン５核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、１段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

１３． 前記したレゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒（Ｃ）溶液中のレゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で１～１０倍量の水を添加し、有機溶媒（Ｃ）を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度３０～８０％の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、請求項１～請求項１２いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン５核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、１段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

１４． 前記した静置後２層に分離させて水層を除去した有機溶媒層に有機溶媒（Ｃ）を反応生成物重量の２～１０倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することを特徴とする、請求項１～請求項１２いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン５核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、１段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる、レゾルシンホルマリン樹脂の製造方法。

１５． 水溶媒中にレゾルシン（Ａ）を水１００質量部に対して２０～１５０質量部添加し、無機塩（Ｂ）を水１００質量部に対して２０～８０質量部添加

し、レゾルシンホルマリン樹脂を溶解する溶解パラメーター7.0～12.5の有機溶媒(C)をレゾルシン(A)100質量部に対して10～200質量部添加し、有機溶媒(C)の沸点以下の液温で攪拌して、固形分の残存しない2相系とし、触媒量の有機酸または無機酸(D)を添加し、反応系を0～60℃に維持しながら、1～40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8mol比として、攪拌下に1～300分間かけて滴下し、滴下終了後さらに10～60分間攪拌して液液不均一反応を進行させ、反応系を反応時の温度に維持しながら静置して2層に分離させ、水層を除去し、有機溶媒層である反応生成物層に有機溶媒(C)を反応生成物量と等量～5倍量添加して希釈し、この有機溶媒量の半量の水を添加して、沸点以下の温度を維持しながら反応系を攪拌し、静置後2層に分離させて水層を除去することによって、レゾルシンホルマリン樹脂を得ることを特徴とする、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

16. 前記した1～40%ホルマリン(E)を、レゾルシン(A)に対して、ホルムアルデヒド/レゾルシン=0.3～0.8mol比として、攪拌下に20分～300分かけて断続的に滴下して添加を行うものである、請求項15記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

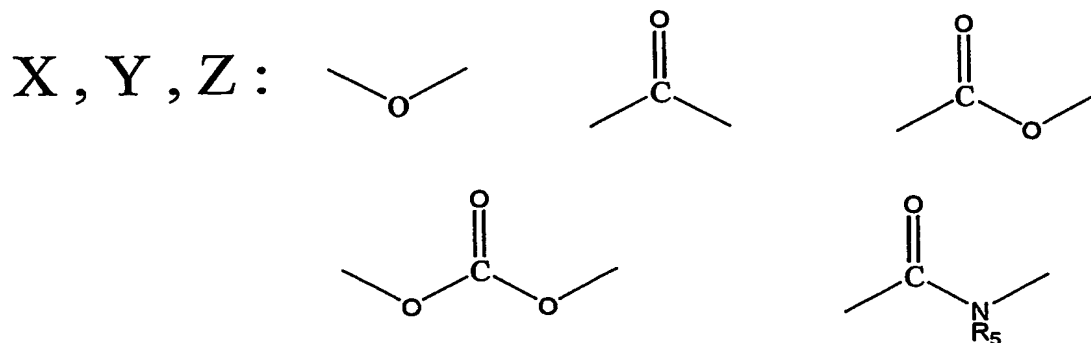
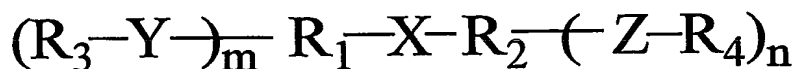
17. 前記したレゾルシンホルマリン樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析で得られる、レゾルシン5核体以上に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して30%～55%であり、レゾルシン単量体に相当するピーク面積が、全体のピーク面積に対して3%～9%である請求項15～請求項

16 いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

18. 前記した有機溶媒(C)が、溶解パラメーター9.0～11.0の有機溶媒である請求項15～請求項17いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

19. 前記した有機溶媒(C)が、下記一般式[1]で表される有機溶媒(C)である、請求項15～請求項18いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

一般式[1]



[式中、 $m$ は0または1を表し、 $n$ は0または1を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、2-プロピル基、 $n$ -ブチル基、セカンダリーブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基を表す。 $m=n=0$ のとき、 $R_1$ と $R_2$ が結合して環を形成しても良く。 $m=1$ 、 $n=0$ のとき、 $R_2$ と $R_3$ が結合して環を形成しても良く。 $m=n=1$ のとき、 $R_3$ と $R_4$ が結合して環を形成してもよい。]

20. 前記した有機溶媒 (C) が2種以上の混合物として使用されることを特徴とする、請求項15～請求項19いずれかの項に記載の、無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

21. 前記したレゾルシンホルマリン樹脂の有機溶媒 (C) 溶液中のレゾルシンホルマリン樹脂に対して、重量で1～10倍量の水を添加し、有機溶媒 (C) を蒸留によって除去して最終的に、反応生成物濃度30～80%の適度な流動性を有するレゾルシンホルマリン樹脂水溶液を得ることを特徴とする、請求項15～請求項20いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

22. 前記した静置後2層に分離させて水層を除去した有機溶媒層に有機溶媒 (C) を反応生成物重量の2～10倍量添加して希釈し、水と有機溶媒の共沸温度で蒸留を行い脱水し、次に室温に冷却してから固形分をろ過して除去することを特徴とする、請求項15～請求項20いずれかの項に記載の無機塩を含有せず、レゾルシン単量体およびレゾルシン5核体以上のレゾルシンホルマリン樹脂

脂含有量の低減された、1段階の反応および液々分配を含む全工程が同一反応器内で行われる製造方法によって製造されたレゾルシンホルマリン樹脂。

FIG. 1

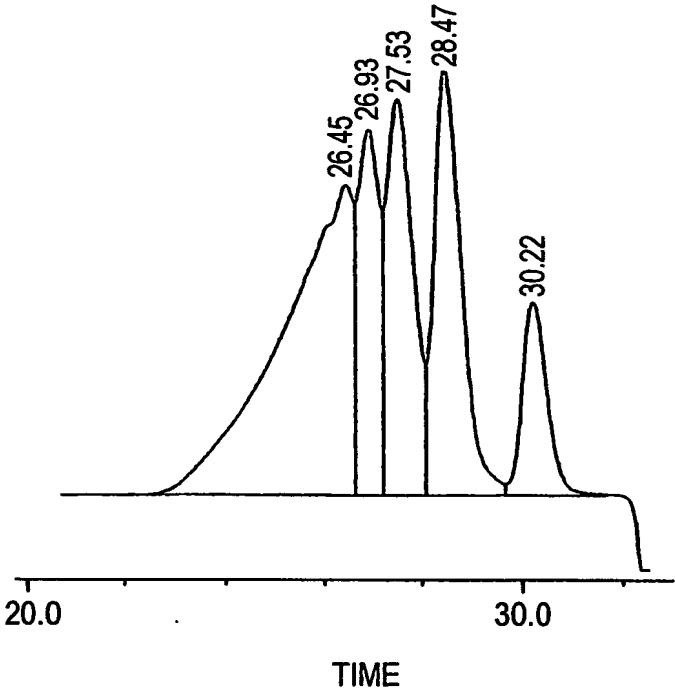
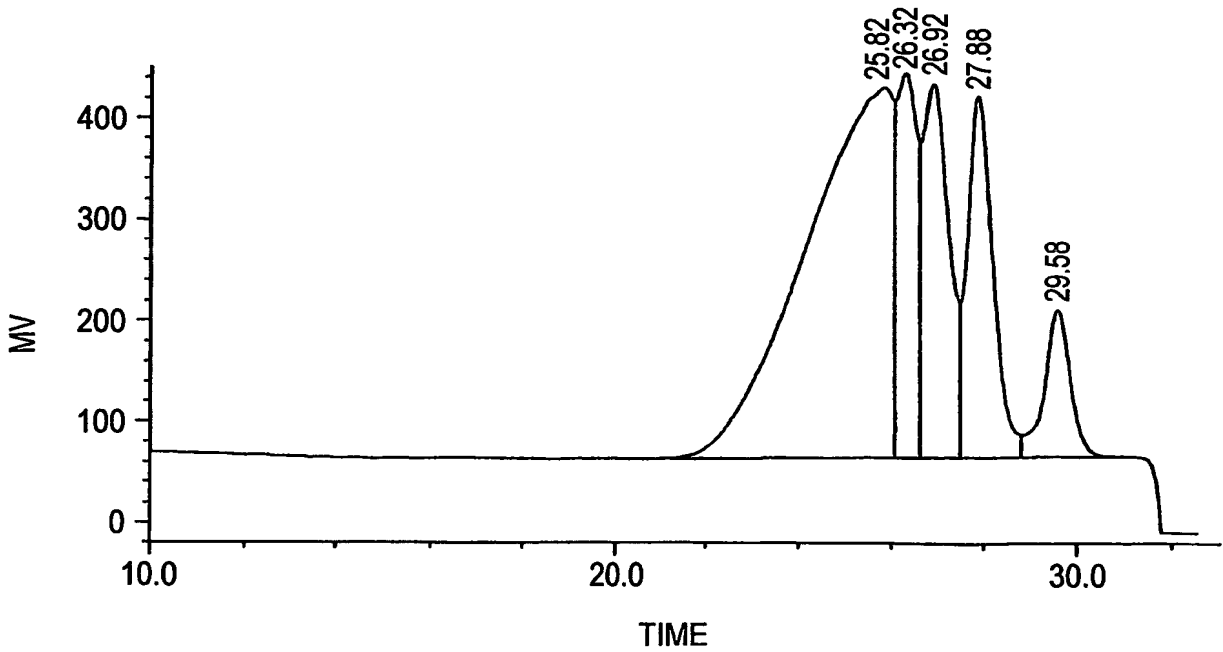
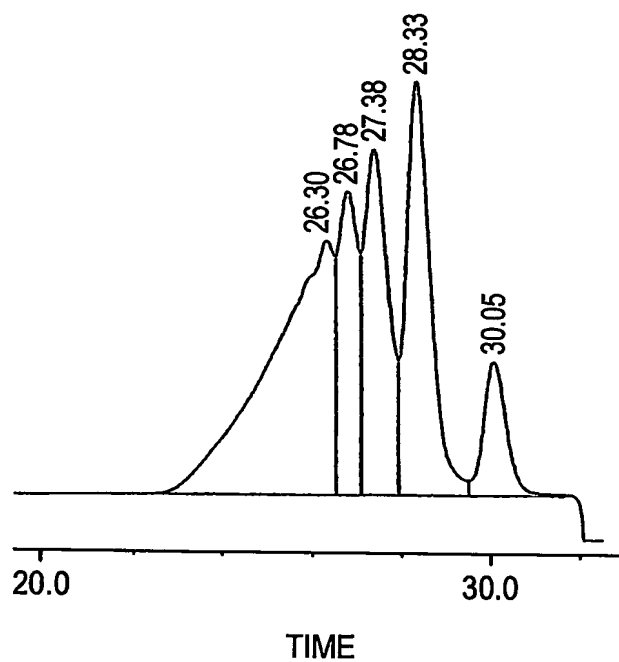
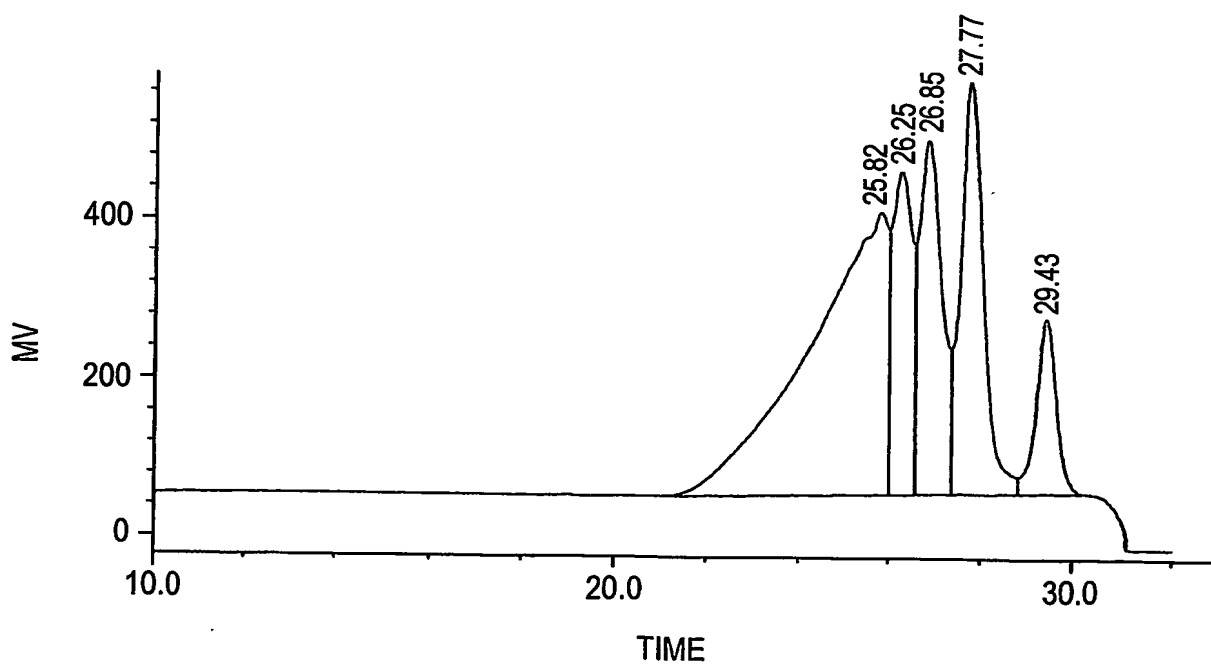
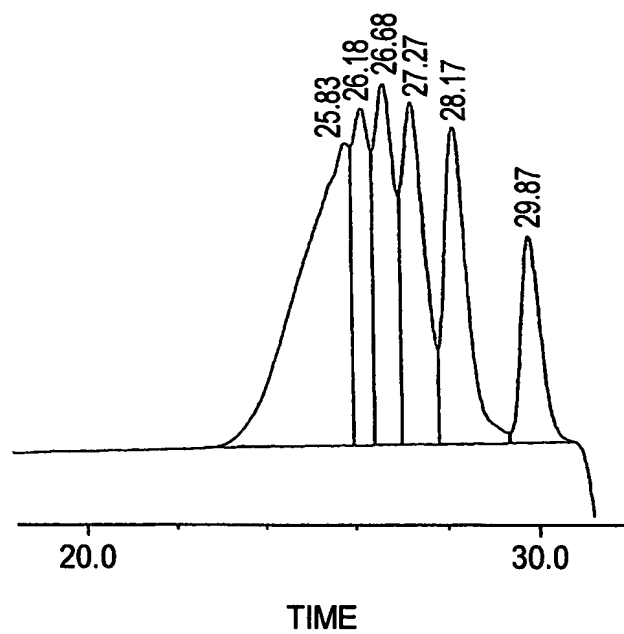
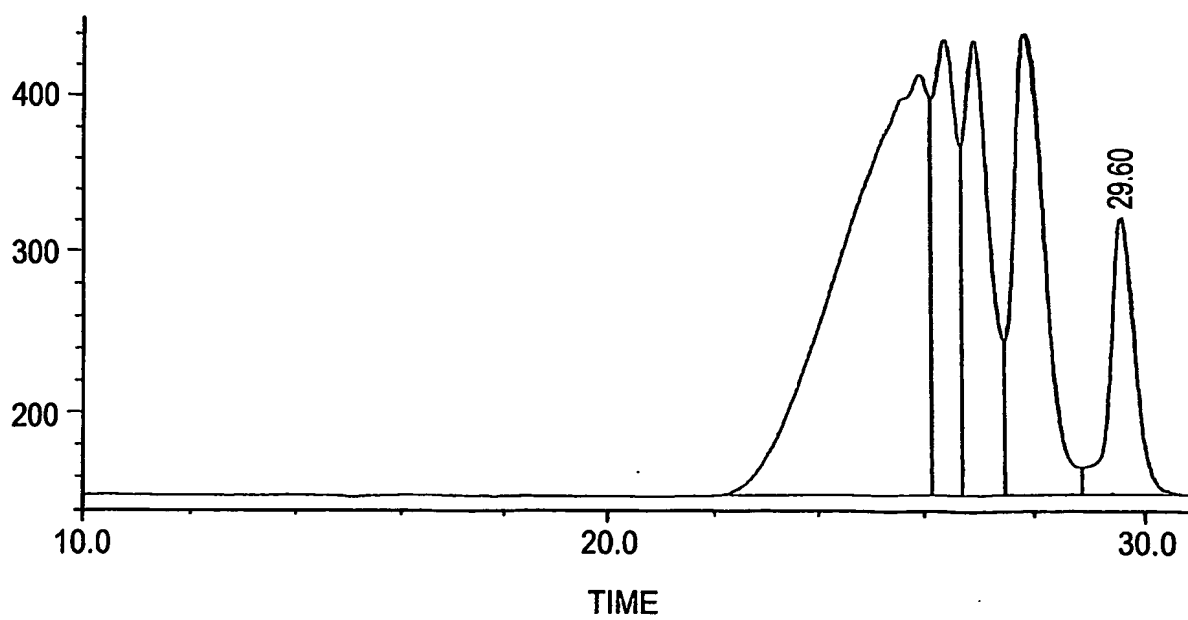


FIG. 2



**FIG. 3****FIG. 4**

**FIG. 5****FIG. 6**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015095

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G8/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G8/00-8/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-277308 A (Toshio HONDA), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0014] to [0020], [0024]; Fig. 1 (Family: none)	1-22
Y	JP 2-222409 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 05 September, 1990 (05.09.90), Claim 1; page 3, lower right column, line 14 to page 5, upper left column, line 19; page 10; talbe 1 (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 December, 2004 (22.12.04)Date of mailing of the international search report  
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-72972 A (Bridgestone Corp.), 25 April, 1985 (25.04.85), Page 4, lower right column, lines 9 to 15; page 6, lower left column; table 1 & GB 2147303 A & DE 3435763 A & US 4596854 A1	15-22
A	JP 51-132228 A (Taoka Chemical Co., Ltd.), 17 November, 1976 (17.11.76), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 50-109993 A (Eidai Co., Ltd.), 29 August, 1975 (29.08.75), Claims; page 1, lower right column, line 17 to page 2, upper right column, line 2 (Family: none)	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 8/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 8/00- 8/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-277308 A (本田壽男) 2003. 10. 02 請求項1-7, [0014]-[0020], [0024], [図1] (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 2-222409 A (日本合成ゴム株式会社) 1990. 09. 05 特許請求の範囲(1), 第3頁右下欄第14行-第5頁左上欄第19行, 第10頁第1表 (ファミリーなし)	1-22
X	JP 60-72972 A (株式会社ブリヂストン) 1985. 04. 25 第4頁右下欄第9-15行, 第6頁左下欄表-1 & GB 2147303 A & DE 3435763 A & US 4596854 A1	15-22

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 51-132228 A (田岡化学工業株式会社) 1976. 11. 17 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 50-109993 A (永大産業株式会社) 1975. 08. 29 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第17行-第2頁右上欄第2行 (ファミリーなし)	1-22